

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-034148
(43)Date of publication of application : 07.02.1997

(51)Int.Cl. G03G 5/06
G03G 5/06
G03G 5/06

(21)Application number : 07-201525 (71)Applicant : RICOH CO LTD
(22)Date of filing : 14.07.1995 (72)Inventor : SUZUKI YASUO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic photoreceptor having flat spectral sensitivity in the wide range from a visible region to a near IR region and having very high sensitivity.

SOLUTION: In this electrophotographic photoreceptor with a photosensitive layer on the electrically conductive substrate, the photosensitive layer contains a titanyl phthalocyanine pigment having at least two principal peaks of Bragg angle 2θ ; at $9.6 \pm 0.2^\circ$ and $27.2 \pm 0.2^\circ$ in an X-ray diffraction spectrum obtd. using Cu-K α ; characteristic X-rays of 1.54 \AA ; wavelength and a disazo pigment represented by the general formula (where A and B are residues of couplers different from each other in structure).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-34148

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 7 1		G 0 3 G 5/06	3 7 1
	3 4 8			3 4 8
	3 6 7			3 6 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平7-201525	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月14日	(72) 発明者	鈴木 康夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

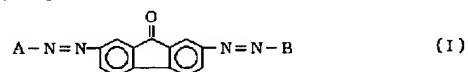
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 可視域から近赤外域まで幅広くフラットな分光感度を有し、かつ極めて高感度である電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層がCu-K α 特性X線（波長1.54Å）を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角2 θ の主要ピークが少なくとも9.6° \pm 0.2° および27.2° \pm 0.2° にあるチタニルフタロシアニン顔料と下記一般式（I）で表わされるジスアゾ顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

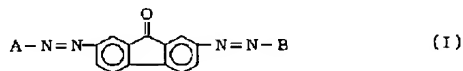


（式中、A、Bは構造が異なるカブラー残基を表わす。）

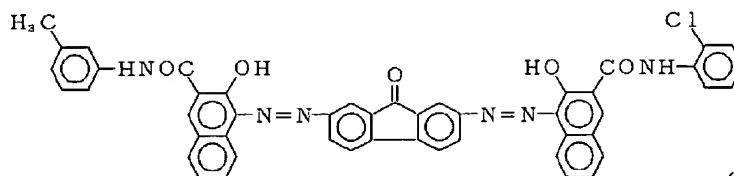
【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層がCu-K α 特性X線（波長1.54Å）を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角2 θ の主要ピークが少なくとも9.6° \pm 0.2°および27.2° \pm 0.2°にあるチタニルフタロシアン顔料と下記一般式（I）で表わされるジスアゾ顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



*



(II)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体に関し、さらに詳しくは可視域から近赤外域まで広域な波長域にわたって極めて高感度であるパシクロマチックな電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体用の光導電性素材として、Se、CdS、ZnO等の無機材料から用いられてきたが、光感度、熱安定性、毒性等の問題をもつことから、近年では有機光導電性材料を用いた電子写真感光体の開発が盛んに行なわれており、電荷発生材料および電荷輸送材料を含有する感光層を有する電子写真感光体は、すでに実用化されるに到っている。一方、電子写真感光体には、レーザープリンター、デジタル複写機等の半導体レーザーを光源とする電子写真装置の出現、さらに感光体の共通化といった観点から可視域から、近赤外域まで幅広い分光感度特性を持つことが要求され始めている。

【0003】従来、これら感光体に用いる電荷発生材料として、異なるスペクトル領域で分光感度特性を有する2種類以上の顔料を用いることが提案されている。例えば、特公昭59-32788号公報、特開平3-37658号公報、特開平4-371962号公報等が挙げられる。しかしながら、2種類以上の顔料を電荷発生材料として用いることにより、分光感度域は広がるものの、感度がフラットなものでなかったり、感度が局所的に著しく低下したり、逆に顔料自身の特性が生かせないといった問題が生じるものであり、十分なものではなかった。また、感度的にも十分なものとは言えない。また、特開平3-37664号公報、特開平3-37666号

*（式中、A、Bは構造が異なるカブラー残基を表わす。）

【請求項2】 前記感光層が、電荷発生層と電荷輸送層を有し、少なくとも前記電荷発生層が前記チタニルフタロシアン顔料と前記一般式（I）で表わされるジスアゾ顔料を含有する請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記ジスアゾ顔料が下記式（II）で表わされる化合物である請求項1または請求項2記載の電子写真感光体。

10 【化2】

20 公報には、カブラー残基が同一である対称型のジスアゾ顔料とチタニルフタロシアン顔料を組み合わせる感光体が開示されているが、これらジスアゾ顔料の感度は十分とはいえず、可視域から近赤外域まで幅広く高感度な感光体を得るにはいたっていない。

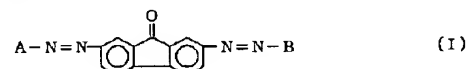
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来の問題点を解決するものである。したがって、本発明の目的は、可視域から近赤外域まで幅広くフラットな分光感度を有し、かつ極めて高感度である電子写真感光体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層がCu-K α 特性X線（波長1.54Å）を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角2 θ の主要ピークが少なくとも9.6° \pm 0.2°および27.2° \pm 0.2°にあるチタニルフタロシアン顔料と下記一般式（I）で表わされるジスアゾ顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

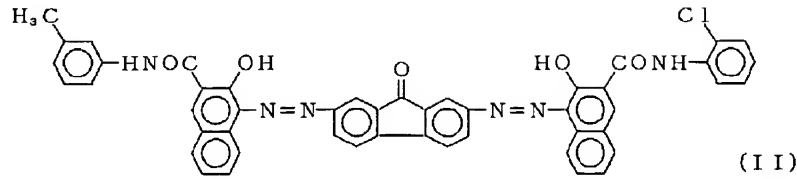
40 【化1】



（式中、A、Bは構造が異なるカブラー残基を表わす。）

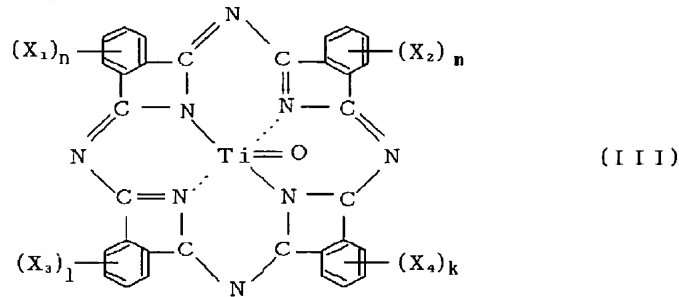
また、本発明によれば、前記感光層が、電荷発生層と電荷輸送層を有し、少なくとも前記電荷発生層が前記チタニルフタロシアン顔料と前記一般式（I）で表わされるジスアゾ顔料を含有する上記電子写真感光体が提供される。更に、本発明によれば、前記ジスアゾ顔料が下記

式(11)で表わされる化合物である上記電子写真感光体*【化2】
 体が提供される。 *



【0006】 ※(化3)で表わされる。

【発明の実施の形態】本発明で用いられる、チタニルフタロシアニン顔料の基本構造は次の一般式(III) ※



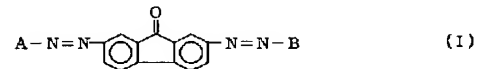
(式中、X₁、X₂、X₃、X₄は各々独立に各種ハロゲン原子を表し、n、m、l、kは各々独立的に0~4の数字を表す)

【0007】本発明に使用されるチタニルフタロシアニン顔料はCu-Kα特性X線(波長1.54Å)を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角2θの主要ピークが少なくとも9.6°±0.2°および27.2°±0.2°にある結晶形を有するものである。この結晶形のチタニルフタロシアニン顔料は、可視・近赤外線30 スペクトルの吸収ピークが780nm~860nmに存在し、かつ他の結晶形と比較すると、半導体レーザー光に対して極めて高い感度を有するものである。

【0008】本発明の電子写真感光体の感光層にはさら★

★に下記一般式(I)で示されるジスアゾ顔料が含有される。

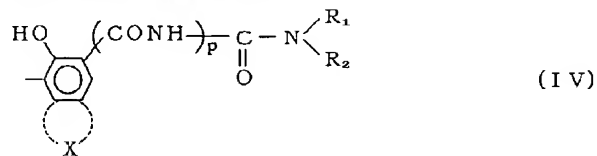
【化1】



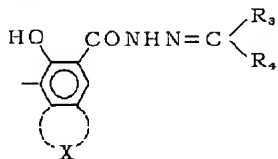
(式中、A、Bは構造が異なるカブラー残基を表わす。)

【0009】一般式(I)中、カブラーAおよびBの好ましい例として、下記一般式(IV)~(IX)で示すカブラー残基が挙げられる。

【化4】



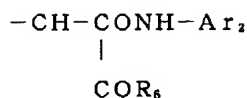
【化5】



【化6】

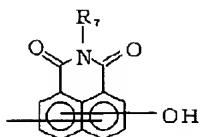


【化7】



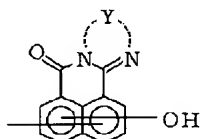
(V I I)

【化8】



(V I I I)

【化9】



(I X)

【0010】一般式(IV)および(V)中、Xはベンゼン環と縮合して置換基を有してもよいナフタレン環、アントラセン環、カルバゾール環、ベンズカルバゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環等の炭化水素環または複素環基を形成するに必要な残基を表わす。一般式(VIII)中、Yは置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基ないしは窒素原子を環内の含む2価の複素環基を表わす。

【0011】一般式(IV)および(V)中、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基を表わし、R₁とR₂、R₃とR₄は共に窒素原子を結合して窒素原子を環内に含む環状アミノ基を形成してもよい。一般式(VI)中、R₅は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基を表わす。

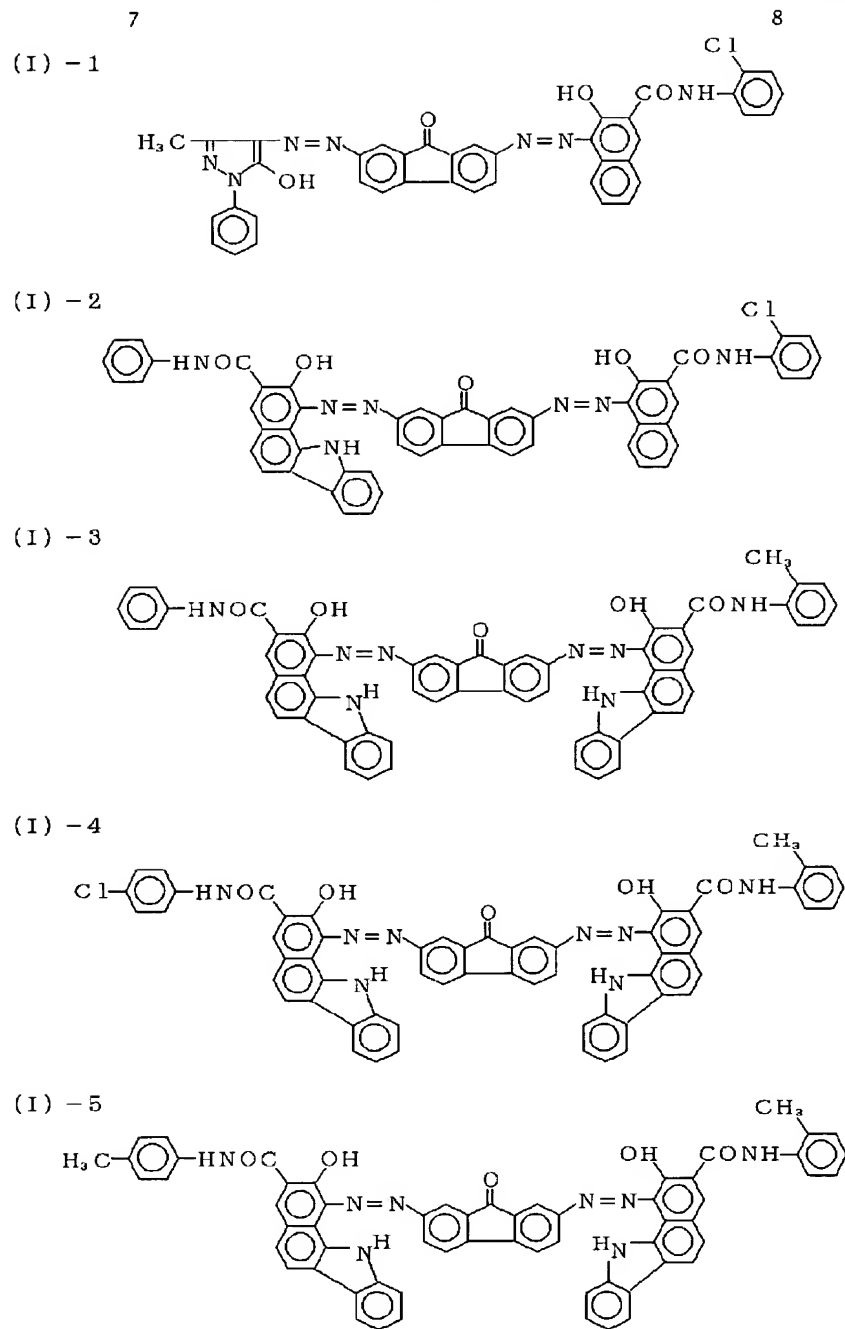
【0012】一般式(VII)、(VIII)中、R₆、R₇は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基を表わす。一般式(VI)、(VII)中、Ar₁、Ar₂は置換基を有してもよいアリール基、または複素環基を表わす。一般式(IV)中、pは0または1を表わす。

10 【0013】前記表現のアルキル基としてはメチル、エチル、プロピルなどの基、アラルキル基としてはベンジル、フェネチルなどの基、アリール基としてはフェニル、ナフチル、アンスリルなどの基、複素環基としてはビリジル、チエニル、チアゾリル、カルバゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリルなどの基が挙げられ、窒素原子を環内に含む環状アミノ基としてはピローリル、ピロリン、ピロリジン、ピロリドン、インドール、インドリル、カルバゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラゾリン、オキサジン、フェノキサジンなどが挙げられる。

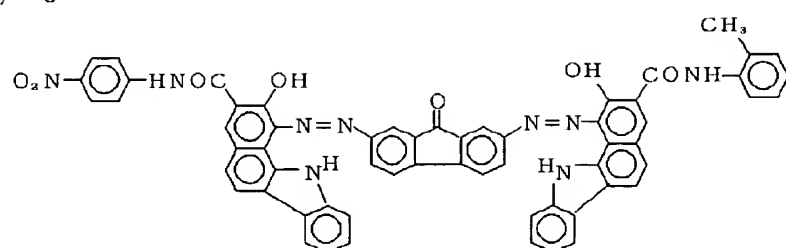
20 【0014】また、置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどのジアルキルアミノ基、フェニルカルバモイル基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチルなどのハロメチル基などが挙げられる。

30 【0015】以下に一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料の具体例を示すが、本発明のジスアゾ顔料はこれらに限定されるものではない。

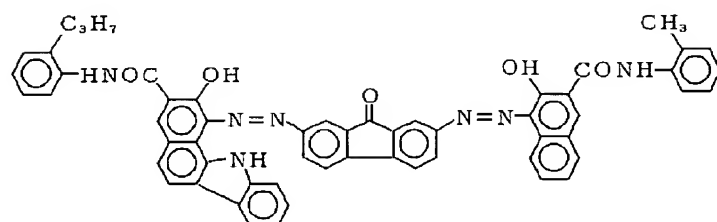
【表1-(1)】



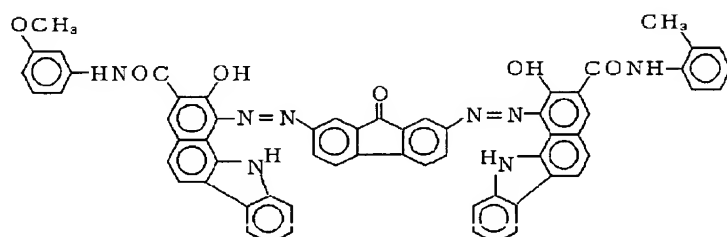
(I) - 6



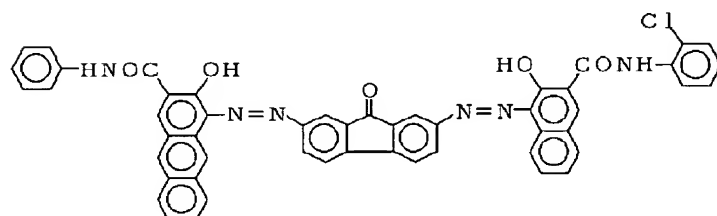
(I) - 7



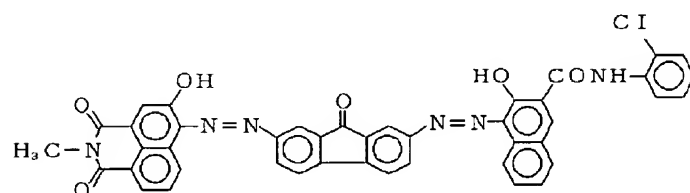
(I) - 8



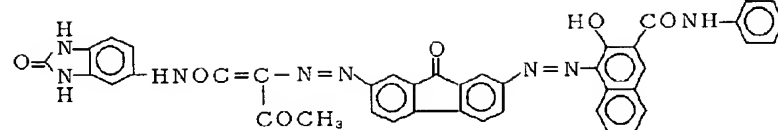
(I) - 9



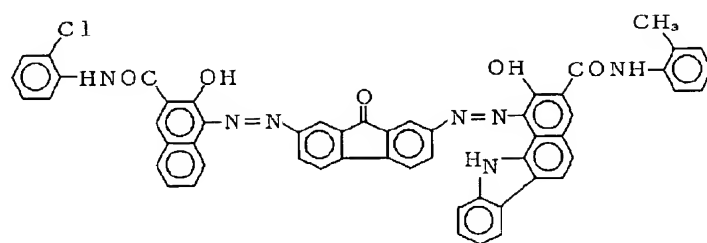
(I) - 10



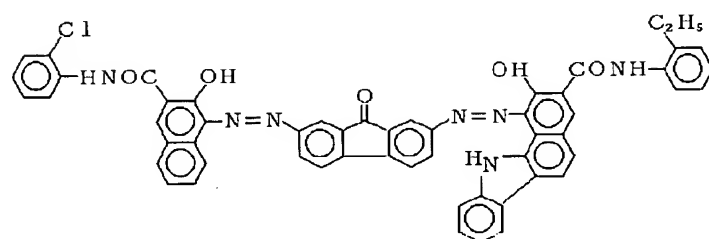
(I) - 11



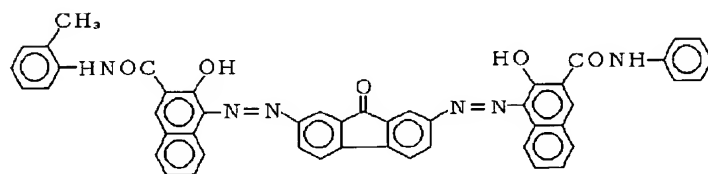
(I) - 12



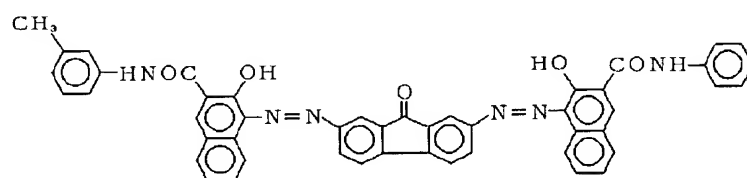
(I) - 13



(I) - 14

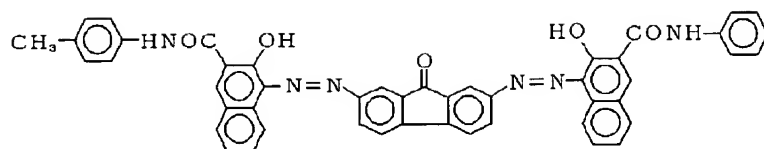


(I) - 15

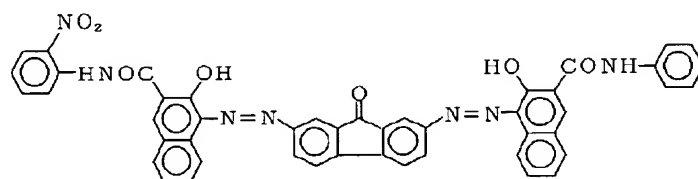


13
(I) - 16

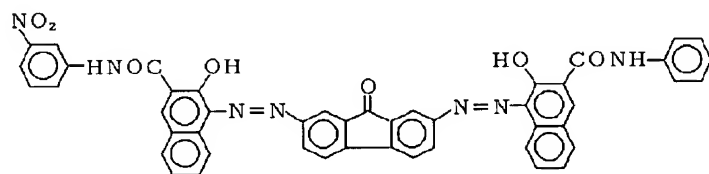
14



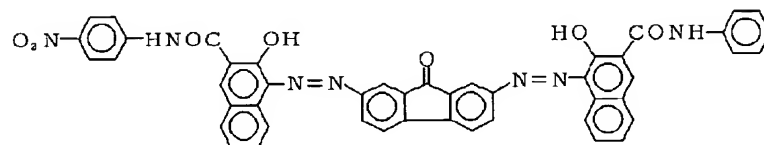
(I) - 17



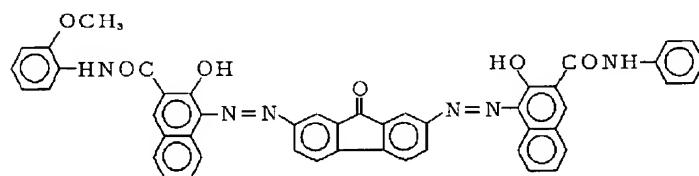
(I) - 18



(I) - 19

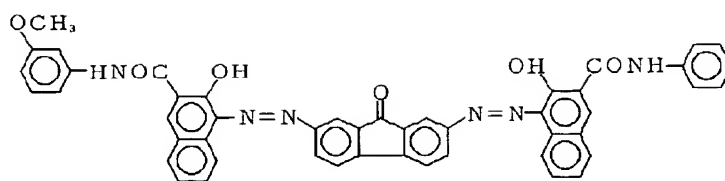


(I) - 20

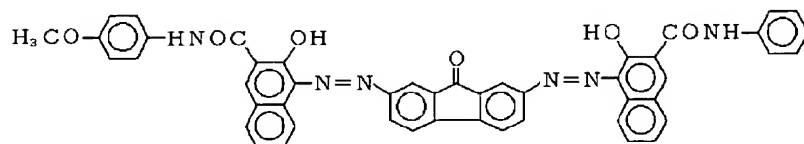


15
(I) - 21

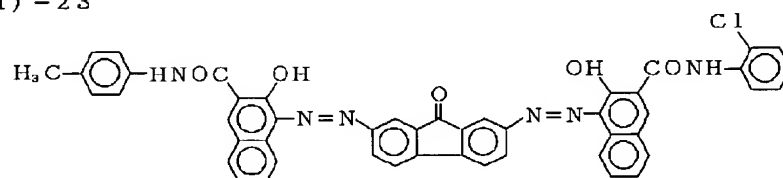
16



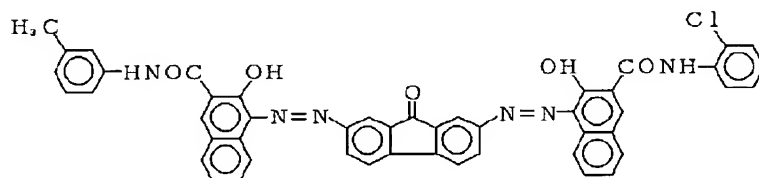
(I) - 22



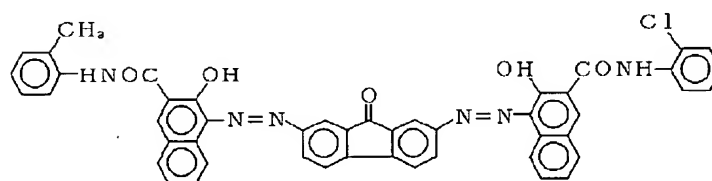
(I) - 23



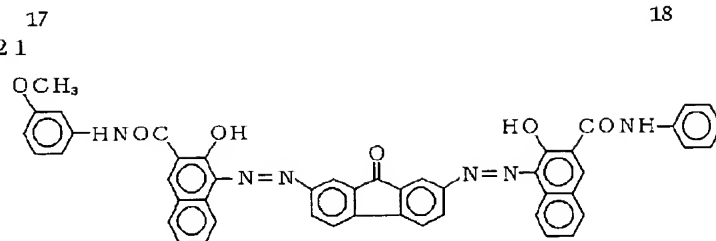
(I) - 24



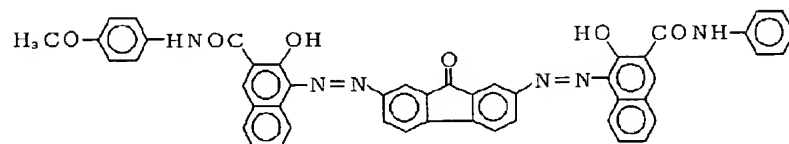
(I) - 25



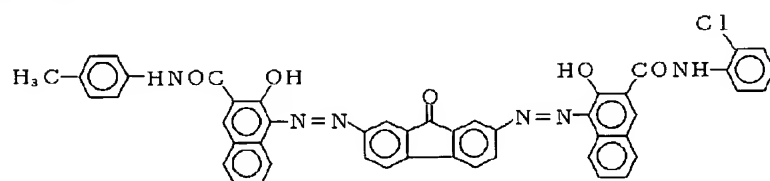
(I) - 21



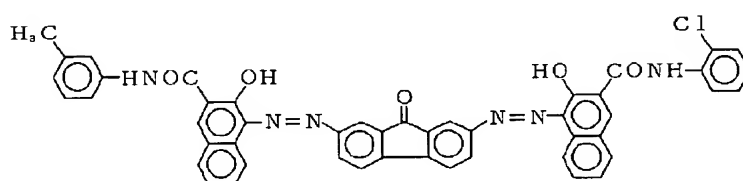
(I) - 22



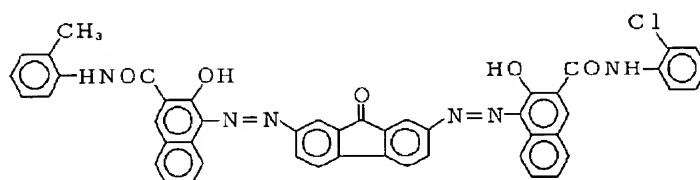
(I) - 23



(I) - 24

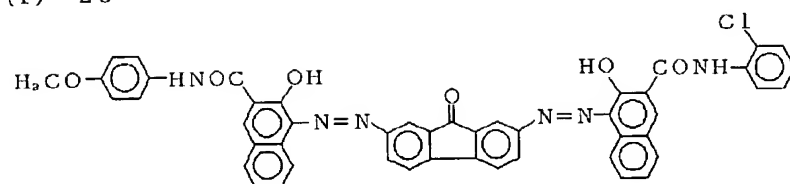


(I) - 25

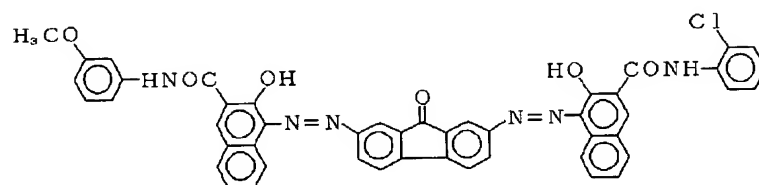


19
(I) - 26

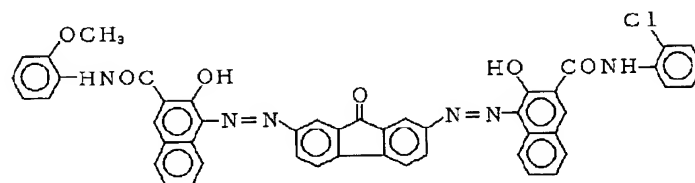
20



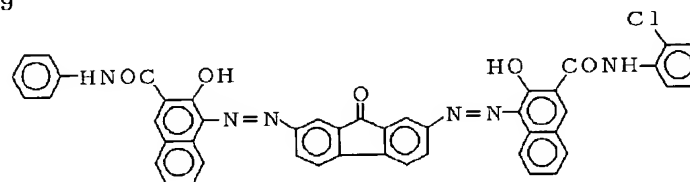
(I) - 27



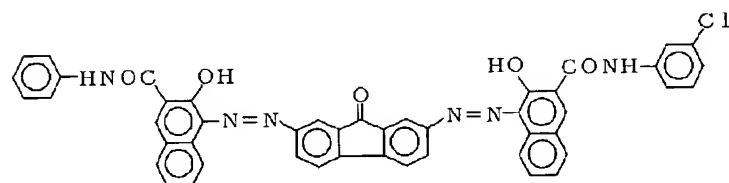
(I) - 28



(I) - 29

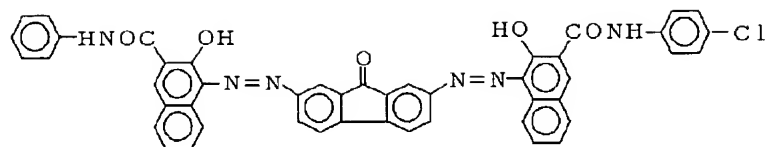


(I) - 30

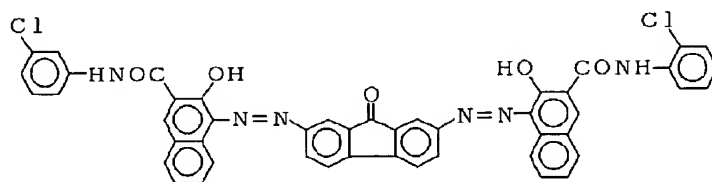


21
(I) - 31

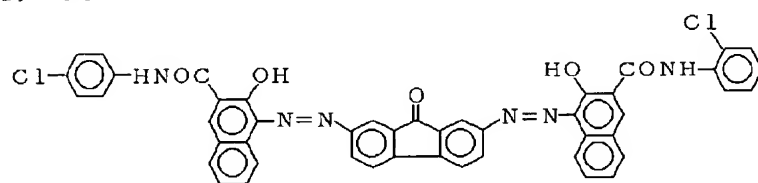
22



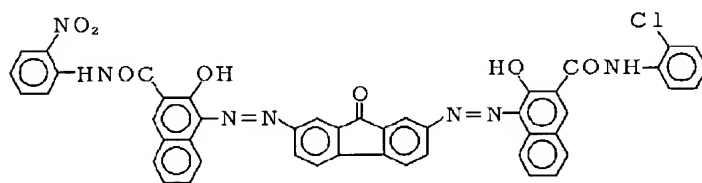
(I) - 32



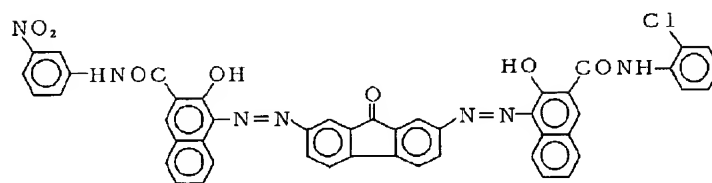
(I) - 33



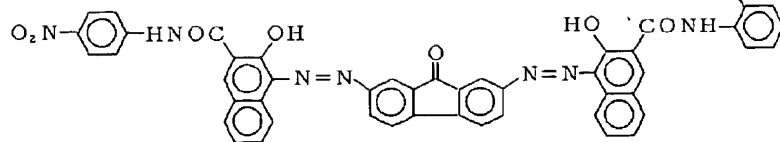
(I) - 34



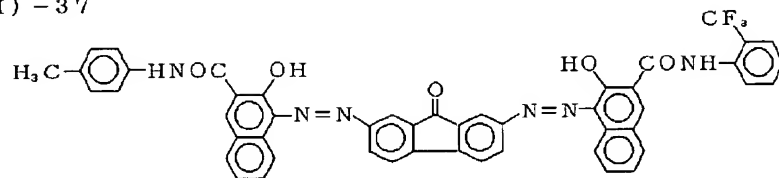
(I) - 35



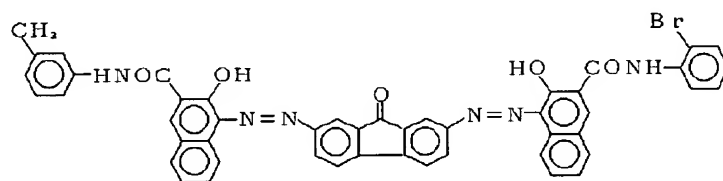
(I) - 36



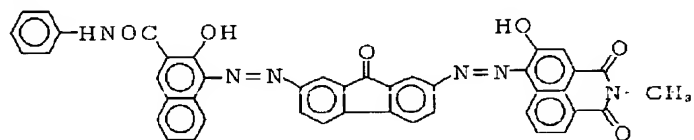
(I) - 37



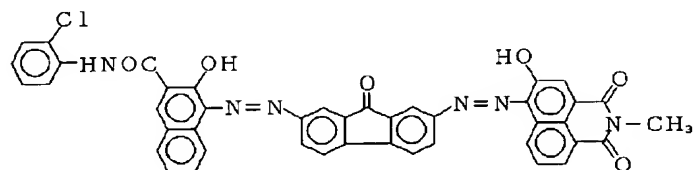
(I) - 38



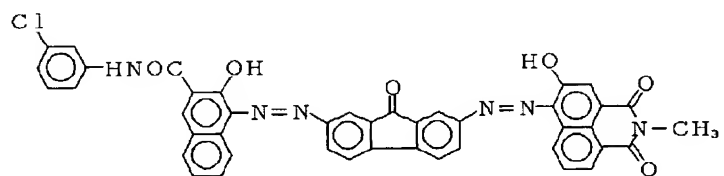
(I) - 39



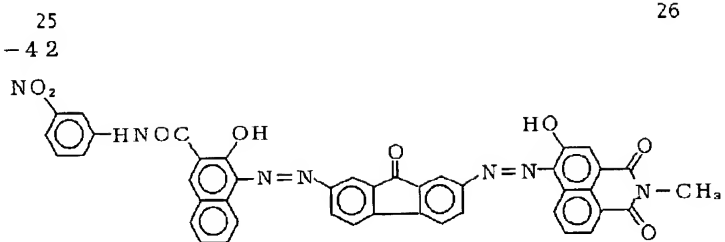
(I) - 40



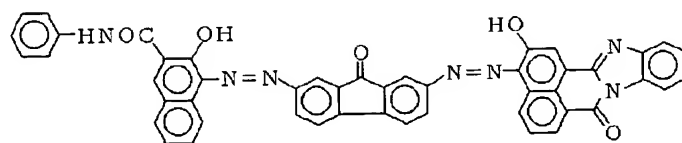
(I) - 41



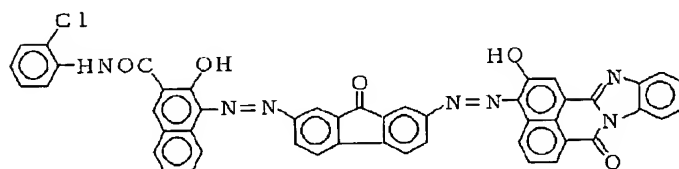
(I) - 42



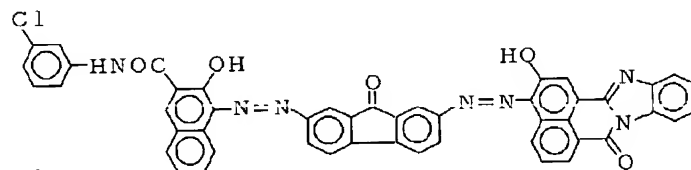
(I) - 43



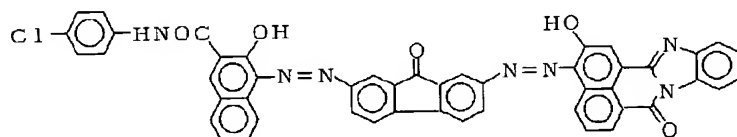
(I) - 44



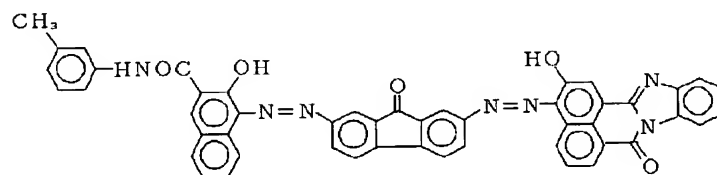
(I) - 45



(I) - 46

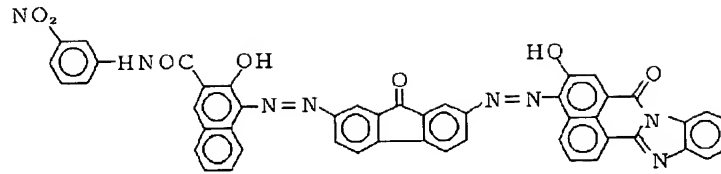


(I) - 47

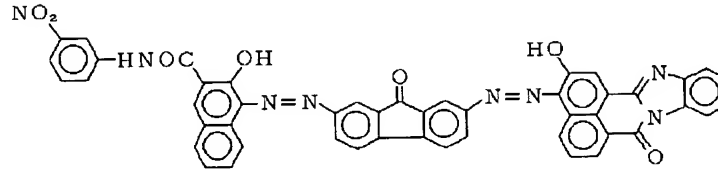


【表1-(11)】

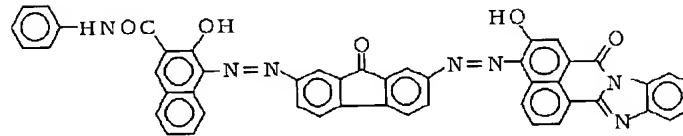
27
(I) - 48



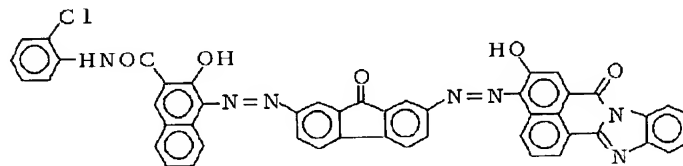
(I) - 49



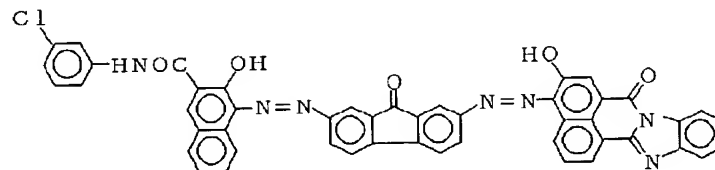
(I) - 50



(I) - 51



(I) - 52



【0016】一般式(1)で示すジスアゾ顔料は、相当するジスアゾニウム塩化合物とAまたはBに相当するカプラーとを2段階に順次反応させるか、あるいは最初のAまたはBとのカップリング反応によって得られるジスアゾニウム塩化合物を単離した後、さらに残りのカプラーを反応させることによって得ることが出来る。これらジスアゾ顔料が本発明の特定のチタニルフタロシアニン顔料と良好な組み合わせを示す理由としては、これらのジスアゾ顔料は可視域に、そしてチタニルフタロシアニン顔料は近赤外域において、極めて高感度であり、それぞれのこの高感度性を損なうことなく、良好な分散性を維持

し得ること等が挙げられる。

【0017】以下、本発明を図面に沿って説明する。図1は本発明の電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11上にチタニルフタロシアニン顔料と本発明に係わる一般式(I)で表わされるジスアゾ化合物を含有する感光層15を積層した構成をとっている。図2は本発明の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11と感光層15の間に中間層13が設けられている。図3、図4は本発明の別の構成例を示す断面図であり、感光層15が本発明に係わるチタニルフタロ

シアニン顔料を含有する電荷発生層17と、本発明に係

わるジスアゾ顔料を含有する電荷輸送層19の積層で構成されている。図5は、本発明のさらに別の構成例を示す断面図であり、感光層15の上に保護層21を設けたものである。

【0018】導電性支持体11としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体11として用いることができる。

【0019】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性支持体11として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、THF、MDC、MEK、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0020】さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体11として良好に用いることができる。電荷発生層17は、前記チタニルフタロシアニン顔料と前記一般式(1)で表わされるジスアゾ顔料のみから形成されていても、あるいはチタニルフタロシアニン顔料と前記一般式(1)で表わされるジスアゾ顔料が結着樹脂中に

分散されて形成されていても良い。したがって、電荷発生層17はこれら成分を適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体11あるいは中間層13上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0021】電荷発生層17に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等があげられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。また、電荷発生層の膜厚は0.01~5 μm 、好ましくは0.1~2 μm である。

【0022】ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサノール、トルエン、キシレン、リグロイン等があげられる。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。なお、電荷発生層塗布液としては、チタニルフタロシアニン顔料および前記一般式(1)で表わされるジスアゾ顔料を別々に分散処理し、塗工液を作成した後に混合し、これを電荷発生層塗布液としてもよいが、これら2種の顔料を同時に粉碎あるいは混合、ミリング処理を行なって作成したものを電荷発生層塗布液としたほうが、作成した感光体はより高感度なものが得られるようになる。この理由については明らかではないが、粉碎あるいは混合、ミリング処理を行なうことにより、顔料間での相互作用が生じやすくなり、電荷発生効率が向上することにより感度が向上するものと考えられる。

【0023】電荷輸送層19は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0024】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電荷輸送物質としては、例えばクロロアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フル

オレノン、2、4、5、7-テトラニトロキサントン、2、4、8-トリニトロチオキサントン、2、6、8-トリニトロ-4H-インデノ〔1、2-b〕チオフェン-4-オン、1、3、7-トリニトロジベンゾチオフェン-5、5-ジオキサイド、ベンゾキノ誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0025】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- γ -カルバゾールエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 α -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、プタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0026】結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-プタジェン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアラート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0027】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5~50 μ m程度とすることが好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。

【0028】本発明において電荷輸送層19中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して0~30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどのシリコーンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基

を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、0~1重量%が適当である。

【0029】次に感光層15が単層構成の場合について述べる。この場合も多くは電荷発生物質と電荷輸送物質よりなる機能分離型のものがあげられる。即ち、電荷発生物質および電荷輸送物質にはチタニルフタロシアニン顔料及びジスアゾ顔料を用いることができる。単層感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により、可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0030】結着樹脂としては、先に電荷輸送層19で挙げた結着樹脂をそのまま用いるほかに、電荷発生層17で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。ビリウム系染料、ビスフェノール系、ポリカーボネートから形成される共晶錯体に正孔輸送物質を添加した感光体も単層感光体として用いることができる。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は50~150重量部が好ましい。単層感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質、結着樹脂をテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコートなどで塗工して形成できる。単層感光層の膜厚は、5~50 μ m程度が適当である。

【0031】本発明においては、図2に示されるように、導電性支持体11と、感光層15との間に中間層13を設けることができる。中間層13は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、中間層13にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0032】これらの中間層13は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の中間層13として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。その他、本発明の中間層13には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリバラキシリレン(バリレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 Ti

O₂、ITO、CeO₂等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。中間層13の膜厚は0～5 μmが適当である。

【0033】保護層21は感光体の表面保護の目的で設けられ、これに使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエンスチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム等の無機材料を分散したもの等を添加することができる。保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1～10 μm程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【0034】本発明においては感光層と保護層との間に別の中間層(図示せず)を設けることも可能である。前記別の中間層には一般結着樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としてはポリアミド、アルコール可溶性ナイロン樹脂、水溶性ビニルブチラル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。前記別の中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお中間層の厚さは0.05～2 μm程度が適当である。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明する。まず、実施例に用いるチタニルフタロシアニン顔料の具体的な合成例を述べる。

【0036】(合成例1)フタロジニトリル52.5 g (0.41 mol)と1-クロロナフタレン300 mmolを攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン19.0 g (0.10 mol)を滴下する。滴下終了後、徐々に200℃まで昇温し、反応温度を190℃～210℃の間に保ちながら5時間攪拌して反応を行った。反応終了後、放冷し130℃になったところ熱しろ過し、ついで1-クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに80℃の熱水で数回洗浄した後、乾燥し42.2 g (収率73.3%)の粗チタニルフタロシアニン顔料を得た。得られた熱水洗浄処理した粗チタニルフタロシアニン顔料のうち6 gを

96%硫酸100 gに3～5℃下攪拌、溶解し、ろ過した。得られた硫酸溶液を氷水3.5リットル中に攪拌しながら滴下し、析出した結晶をろ過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキを得た。このウェットケーキに1,2-ジクロロエタン100 mlを加え、室温下2時間攪はんしたのち、メタノール300 mlをさらに加え攪拌、ろ過した。これをメタノール洗浄し、さらに乾燥して本発明のチタニルフタロシアニン顔料4.9 gを得た。

【0037】得られたチタニルフタロシアニン顔料についてのX線回折スペクトルを以下に示す条件で測定した。

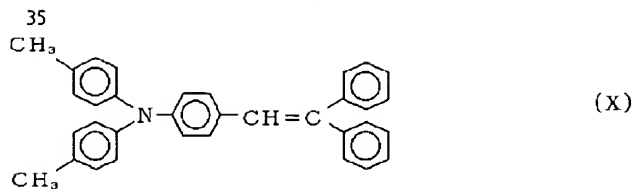
X線管球	Cu
電圧	40 kV
電流	20 mA
走査速度	1°/分
走査範囲	3°～35°
時定数	2秒

合成例1により得られたチタニルフタロシアニン顔料のX線回折スペクトルを図6に示す。合成例1により得られたチタニルフタロシアニン顔料はブラッグ角2θの9.5°および27.2°に主要なピークを有することが判る。

【0038】実施例1

アルコール可溶性ポリアミド(CM-8000;東レ社製)3重量部をメタノール/n-ブタノール=8/2(vol比)の混合溶媒100重量部に加熱溶解し、中間層用塗工液を作成した。これを厚さ0.2 mmのアルミ板(A1080;(住友軽金属社製)上に塗布、100℃、20分間乾燥して厚さ0.1 μmの中間層を作成した。次に、ブチラル樹脂(XYHL;UCC社製)3重量部をシクロヘキサノン150重量部に溶解し、これに例示化合物(1)-24のジスアゾ顔料3.6重量部と合成例1により作成したチタニルフタロシアニン顔料2.5重量部を加え、ボールミルにより120時間分散した。さらにシクロヘキサノン300重量部を加え3時間分散を行い、電荷発生層用塗工液を作成した。こうして得られた電荷発生層用塗工液を、前記中間層上に塗布、130℃、10分間乾燥し、膜厚0.25 μmの電荷発生層を形成した。次に、下記構造式(X)の電荷輸送物質8重量部、ポリカーボネート樹脂(Z-200;三菱ガス化学社製)10重量部、シリコンオイル(KF-50;信越化学工業社製)0.002重量部をテトラヒドロフラン85重量部に溶解し、電荷輸送層用塗工液を作成した。こうして得られた電荷輸送層用塗工液を前記電荷発生層上に塗布し、130℃、20分間乾燥して、膜厚20 μmの電荷輸送層を形成し、実施例1の電子写真感光体を得た。

【化10】



【0039】実施例2, 3および4

実施例1において、ジスアゾ顔料として例示化合物(1)-20、(1)-29および(1)-30を用いた以外は実施例1と同様にして実施例2, 3および4の電子写真感光体を作成した。

【0040】比較例1

実施例1において、電荷発生層用塗工液を例示化合物(1)-24のジスアゾ化合物を添加せず、合成例1により作成したチタニルフタロシアニン顔料の量を3重量部として作成した以外は実施例1と同様にして比較例1の電子写真感光体を作成した。

【0041】比較例2

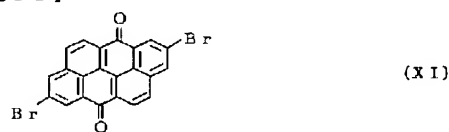
実施例1において、例示化合物(1)-24のジスアゾ顔料のかわりに、下記構造式(XI)に示す多環キノン顔料*20

*料を用いたほかは実施例1と同様にして比較例6の電子写真感光体を作成した。

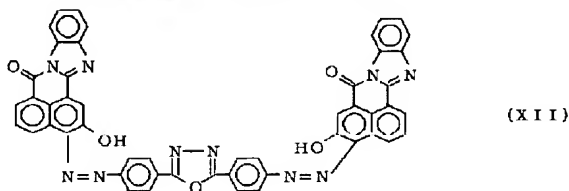
【0042】比較例3, 4および5

実施例1において、例示化合物(1)-24のジスアゾ顔料のかわりに、下記構造式(XII)(XIII)(XIV)に示すジスアゾ顔料を用いたほかは実施例1と同様にして比較例3, 4および5の電子写真感光体を作成した。

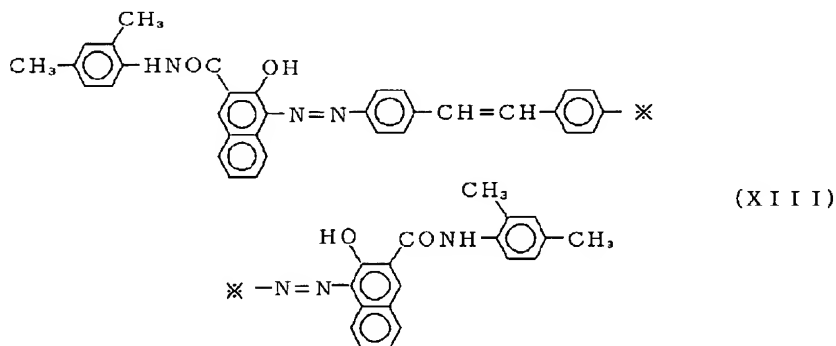
【化11】



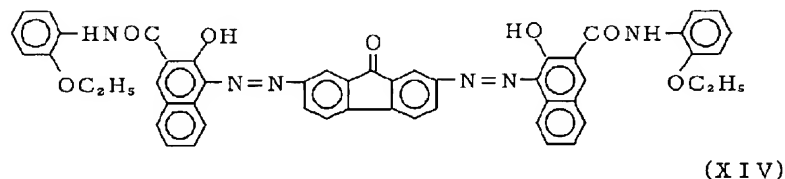
【化12】



【化13】



【化14】



【0043】以上のようにして得られた電子写真感光体を、EPA-8100(川口電気製作所製)を用い、ダイナミックモードにて静電特性を評価した。まず、感光体に-6kVのコロナ放電を5秒間行い負帯電した後、暗減衰させ、表面電位が-800Vになったときにバン

ドパスフィルターを用いて500nm、600nm、700nm、780nmにそれぞれ分光した光を露光して、表面電位が-400Vに光減衰するに必要な露光量E1/2(μJ/cm²)を測定した。評価結果を表2に示す。

【表2】

	半露光量E1/2($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)			
	500nm	600nm	700nm	780nm
実施例1	0.30	0.22	0.23	0.21
実施例2	0.35	0.29	0.30	0.27
実施例3	0.32	0.25	0.27	0.24
実施例4	0.34	0.28	0.29	0.26
比較例1	1.33	0.33	0.25	0.19
比較例2	0.39	0.62	0.40	0.36
比較例3	0.56	0.65	0.42	0.38
比較例4	0.70	0.71	0.43	0.40
比較例5	0.54	0.48	0.39	0.38

【0044】実施例5

まず、実施例1と同様にして75 μm 厚のアルミ蒸着PET上にCM-8000からなる中間層(膜厚0.1 μm)を形成した。次に、合成例1により得られたチタニルフタロシアン顔料0.75重量部、例示化合物(1)-24のジスアゾ顔料1重量部とテトラヒドロフラン100重量部をサンドミルで2時間分散し、この分散液と前記構造式(X)に示す電荷輸送物質7重量部とポリカーボネート樹脂(Z-200;三菱瓦斯化学社製)10重量部をテトラヒドロフラン100重量部に溶解した液を混合し、感光層塗布液を作成した。こうして得られた感光層塗布液を前記中間層上に塗布し、130 $^{\circ}\text{C}$ 、15分間乾燥して膜厚20 μm の感光層を形成し、実施例5の電子写真感光体を得た。

【0045】実施例6, 7

実施例5におけるジスアゾ顔料を例示化合物(1)-29、(1)-30にかえた以外は、実施例5と同様にして実施例6、7の電子写真感光体を得た。

【0046】比較例5, 6

実施例5におけるジスアゾ顔料を構造式(XII)、(XII-1)に示すジスアゾ顔料にかえた以外は、実施例5と同様にして比較例5、6の電子写真感光体を作成した。

【0047】このようにして得られた実施例5~7、比較例5および6の電子写真感光体をコロナ放電電圧を+7kVに、さらに評価する電位をプラスにした以外は実施例1と同様にして静電特性を評価した。評価結果を表3に示す。

【表3】

	半露光量 $E_{1/2}(\mu J/cm^2)$			
	500nm	600nm	700nm	780nm
実施例5	0.35	0.32	0.28	0.25
実施例6	0.37	0.35	0.30	0.27
実施例7	0.40	0.36	0.40	0.38
比較例5	0.70	0.63	0.57	0.52
比較例6	0.90	0.90	0.69	0.65

【0048】実施例8、9および10

φ80mmのアルミニウムシリンダー上に、実施例1、3および4と同様にして中間層、電荷発生層、電荷輸送層を順次形成して、実施例8、9および10の電子写真感光体を作成した。

【0049】比較例7、8および9

φ80mmのアルミニウムシリンダー上に、比較例2、3および4と同様にして中間層、電荷発生層、電荷輸送層を順次形成して、比較例7、8および9の電子写真感光体を作成した。

【0050】以上のようにして得られた実施例8、9および10、比較例7、8および9の電子写真感光体を除電光源として650nm以上の光をカットしたハロゲン*

*ランプを装着したデジタル複写機（イマジオMF530；リコー製）に装着し、電子写真特性を評価した。帯電電圧、レーザー光量（波長780nm）および除電光量は、実施例4の電子写真感光体を装着したときに帯電電位（Vd）、露光後電位（Vl）、除電後電位（Vr）がそれぞれ-850V、-130V、-50Vとなるように調整した。このように調整したデジタル複写機を用い、初期の帯電電位（Vd）、露光後電位（Vl）、除電後電位（Vr）および2,000枚連続コピー後の帯電電位（Vd）、露光後電位（Vl）、除電後電位（Vr）を測定した。結果を表4に示す。

【表4】

	初 期			2000枚コピー後		
	Vd(-V)	Vl(-V)	Vr(-V)	Vd(-V)	Vl(-V)	Vr(-V)
実施例8	850	135	50	830	140	55
実施例9	855	130	50	835	135	55
実施例10	850	130	55	830	135	60
比較例7	855	130	50	810	180	80
比較例8	850	130	50	755	135	65
比較例9	845	125	45	725	120	50

【0051】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の電子写真感光体は可視域から近赤外域まで広域な波長域にわたりバンクろかつ極めて高感度なものであると同時に、連続使用時の電位安定性も優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

【図2】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

41

42

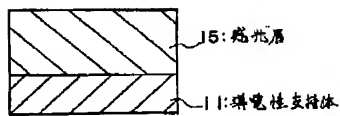
【図3】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

＊【図5】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

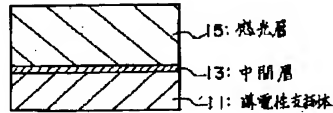
【図4】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

＊【図6】合成例1により得られたチタニルフタロシアニン顔料のX線回折スペクトル図である。

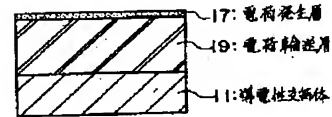
【図1】



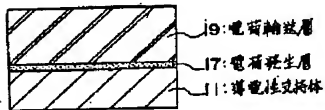
【図2】



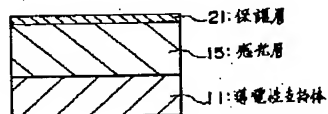
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

